

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-212262
 (43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
 B32B 27/30
 C08F 2/50
 C08F291/00
 G03F 7/004
 G03F 7/033
 // C08L 33/00
 C09D 4/02
 H05K 3/06

(21)Application number : 10-025192

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.1998

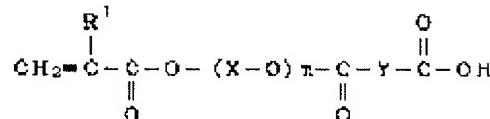
(72)Inventor : IGARASHI TSUTOMU
 MIYAO MANABU

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the photopolymerizable resin composition small in edge fusion tendency during storage, and good in following at the time of laminating it on a substrate, and good in stripability, and prevented from being crushed or stripped slits or pieces and caught by conveying rolls, and useful for DFR for manufacturing an alkali-developed circuit board.

SOLUTION: This photopolymerizable resin composition comprises (a) a binder resin having a carboxy content of 100–600 in terms of acid equivalent and a weight average molecular weight of 20,000–500,000, and (b) at least one kind of photopolymerizable unsaturated compound represented by the formula, and (c) a photopolymerization initiator. In the formula, R¹ is H or CH₃; X is –C₃H₆– or –C₂H₄–; (n) is a positive integer of 1–6; and Y is a 1–6C chain hydrocarbon or cycloalkane or aromatic group.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-212262

(43) 公開日 平成11年(1999)8月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 03 F 7/027	5 0 2	G 03 F 7/027
B 32 B 27/30		B 32 B 27/30
C 08 F 2/50		C 08 F 2/50
291/00		291/00
G 03 F 7/004	5 1 2	G 03 F 7/004
		5 1 2
	審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 10 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願平10-25192

(22) 出願日 平成10年(1998)1月23日

(71) 出願人 000000033
 旭化成工業株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 五十嵐 勉
 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
 株式会社内

(72) 発明者 宮尾 学
 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
 株式会社内

(74) 代理人 弁理士 野崎 鎌也

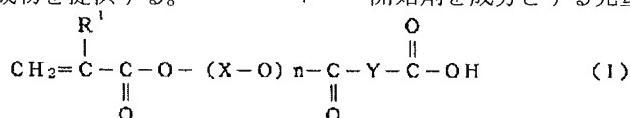
(54) 【発明の名称】 光重合性組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 特に保存時のエッジフューズ性が小さく、基板へのラミネート時における追従性が良好で、剥離片形状が細片となり搬送ロールに絡み付くことなく良好な剥離性を有しており、アルカリ現像型回路板作製用D F Rとして有用な光重合性樹脂組成物を提供する。

*

* 【解決手段】 (a) カルボキシル基含有量が酸当量で100～600であり、かつ、重量平均分子量が2万～50万の線状重合体Aを有するバインダー用樹脂、(b) 下記一般式(I)等から選ばれる少なくとも1種類以上の光重合可能な不飽和化合物、及び(c) 光重合開始剤を成分とする光重合性樹脂組成物。

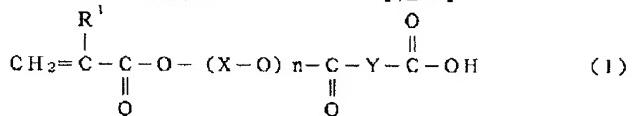


(式中、R¹はHまたはCH₃であり、Xは-C₃H₆-または-C₂H₄-であり、nは1～6の正の整数で

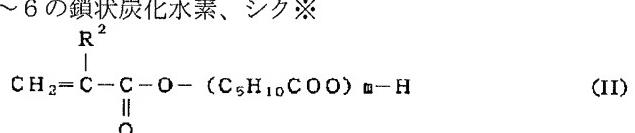
ある。また、Yは炭素数が1～6の鎖状炭化水素、シクロアルカンまたは芳香環を表す。)

【特許請求の範囲】

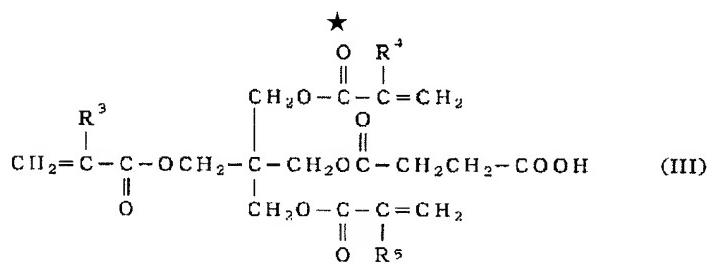
【請求項1】 (a) カルボキシル基含有量が酸当量で100～600であり、かつ、重量平均分子量が2万～50万の線状重合体Aを有するバインダー用樹脂20～*



(式中、 R^1 はHまたは CH_3 であり、Xは $-\text{C}_3\text{H}_6-$ または $-\text{C}_2\text{H}_4-$ であり、nは1～6の正の整数で10である。また、Yは炭素数が1～6の鎖状炭化水素、シク※



(式中、 R^2 はHまたは CH_3 であり、mは1～5の正の整数を表す) ★【化2】



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 はHまたは CH_3 を表す。) 及び(c)光重合開始剤0.01～30重量%を含有してなることを特徴とする光重合性組成物。

【請求項2】 バインダー用樹脂(a)が、カルボキシル基含有量が酸当量で100～600であり、かつ、重量平均分子量が2万～50万の線状重合体A、及びカルボキシル基含有量が酸当量で100～600であり、かつ、重量平均分子量が3万～9万のフェニル基を有するビニル化合物を共重合成分の一つとする線状重合体Bを、重量比率A/Bが90/10～10/90となるように混合したものであることを特徴とする請求項1記載の光重合性組成物。

【請求項3】 支持体上に請求項1または2の光重合性組成物からなる層を設けた光重合性樹脂積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光重合性組成物および光重合性樹脂積層体に関し、更に詳しくは印刷回路板作製に適したアルカリ現像可能な光重合性組成物および光重合性樹脂積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、印刷回路作製用のレジストとして支持層と光重合性層から成る、いわゆるドライフィルムレジスト(以下DFRと略称)が用いられている。DFRは、一般に支持フィルム上に光重合性組成物を積層し、多くの場合、さらに該組成物上に保護用のフィルム

* 90重量%、(b)下記式(I)、(II)または(I)
II)から選ばれる少なくとも1種類以上の光重合可能
な不飽和化合物3～60重量%、

【化1】

(I)

※ロアルカンまたは芳香環を表す。)

【化2】

10

★【化3】

III)

を積層することにより調製される。ここで用いられる光重合性層としては、現在、現像液として弱アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像型が一般的である。

【0003】 DFRを用いてプリント回路板を作製するには、まず保護フィルムを剥離した後、銅張積層板等の30永久回路作製用基板上にラミネーター等を用いDFRを積層し、配線パターンマスクフィルム等を通し露光を行う。次に必要に応じて支持フィルムを剥離し、現像液により未露光部分の光重合性組成物を溶解、もしくは分散除去し、基板上に硬化レジスト画像を形成させる。

【0004】 このようにして形成されたレジスト画像をマスクとして基板の金属表面をエッチング、またはめっきによる処理を行い、次いでレジスト画像を現像液よりも強いアルカリ水溶液を用いて剥離して、プリント配線板等を形成する。特に最近は工程の簡便さから貫通孔

40 (スルーホール)を硬化膜で覆い、その後エッチングするいわゆるテンティング法が多用されている。エッチングは塩化第二銅、塩化第二鉄、銅アンモニア錯体溶液などが用いられる。DFRは三層構造のロール状態で保存されるため、保存時に端面から光重合性層がはみだす、いわゆるエッジフェューズという現象が起こることがあり、取り扱い上好ましくない。

【0005】 また、DFRにおける未露光の光重合性層が硬いと、それを基板上にラミネートした時に密着性が悪く、凹凸のある基板表面においては、光重合性層が凹凸を埋めることができず空間を生じことがある。この

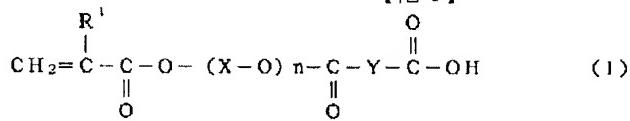
のような空間が生じると、エッティング液が基板に浸透するため、断線、欠け等の不良が生じる。また、剥離工程において剥離片形状が大きく、碎けないと搬送ロールに絡み付くといったトラブルが生じる。

【0006】

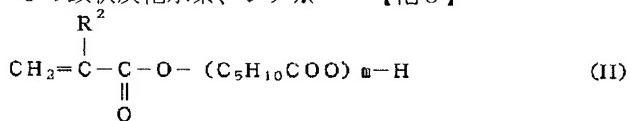
【発明が解決しようとする課題】上述したようなエッジフューズを改良するためには、光重合性層における結合剤の配合割合を相対的に増加させれば良いが、そうすると光重合性層の基板への追従性が低下し硬化膜の柔軟性が低下する。また、光重合性層の基板への追従性を良くするには、光重合性層における結合剤の配合割合を相対的に減少させれば良いが、そうするとエッジフューズの悪化、剥離時間が増加するという問題点が生じる。また、光重合性層における結合剤の分子量が大きい場合は剥離片形状が大きく、搬送ロールに絡み付くと言った問題が生じる。本発明の目的は、これらの特性を同時に満足する光重合性組成物を提供するものである。

【0007】

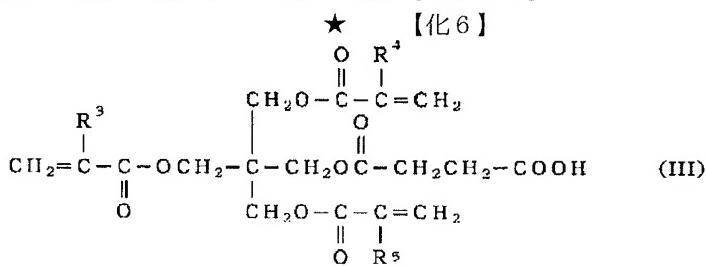
*



(式中、 R^1 は H または CH_3 であり、 X は $-\text{C}_3\text{H}_6-$ または $-\text{C}_2\text{H}_4-$ であり、 n は 1 ~ 6 の正の整数である。また、 Y は炭素数が 1 ~ 6 の鎖状炭化水素、シク※



(式中、 R^2 は H または CH_3 であり、 m は 1 ~ 5 の正の整数を表す)



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 は H または CH_3 を表す。)

【0012】及び(c) 光重合開始剤 0.01 ~ 30 重量% を含有してなることを特徴とする光重合性組成物。

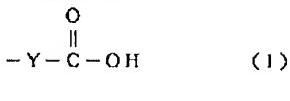
(2) バインダー用樹脂 (a) が、カルボキシル基含有量が酸当量で 100 ~ 600 であり、かつ、重量平均分子量が 2 万 ~ 50 万の線状重合体 A、及びカルボキシル基含有量が酸当量で 100 ~ 600 であり、かつ、重量平均分子量が 3 万 ~ 9 万のフェニル基を有するビニル化合物を共重合成分の一つとする線状重合体 B を、重量比率 A / B が 90 / 10 ~ 10 / 90 となるように混合したものであることを特徴とする上記 (1) 記載の光重合性組成物。

* 【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記の (a) バインダー用樹脂、(b) 一般式 (I)、(II) または (III) の化合物から選ばれる少なくとも 1 種類以上の光重合可能な不飽和化合物及び (c) 光重合開始剤を含有する光重合性組成物を DFR に用いた場合、エッジフューズ性と光重合性層の基板への追従性が良好であり、剥離片形状が細片になる等の特性が得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。すなわち、本願は以下の発明を提供する。

【0008】(1) (a) カルボキシル基含有量が酸当量で 100 ~ 600 であり、かつ、重量平均分子量が 2 万 ~ 50 万の線状重合体 A を有するバインダー用樹脂 20 ~ 90 重量%、(b) 下記式 (I)、(II) または (III) から選ばれる少なくとも 1 種類以上の光重合可能な不飽和化合物 3 ~ 60 重量%、

【0009】

【化4】



※ロアルカンまたは芳香環を表す。)

【0010】

【化5】

30★

【0011】

40 ★ 【化6】

(3) 支持体上に上記 (1) または (2) 記載の光重合性組成物からなる層を設けた光重合性樹脂積層体。

【0013】本発明に用いるバインダー用樹脂 (a) を構成する線状重合体 A に含まれるカルボキシル基の量は、酸当量で 100 ~ 600 である必要があり、好ましくは 300 ~ 400 である。また、線状重合体 A の重量平均分子量は 2 万 ~ 50 万である必要がある。線状重合体 A の分子量が 50 万を超えると現像性が低下し、2 万未満ではテンディング膜強度、エッジフューズ性が悪化する。本発明の効果をさらに良く発揮するためには、線状重合体 A の重量平均分子量は、好ましくは 15 万 ~ 30 万であり、さらに好ましくは 18 万 ~ 25 万である。

【0014】ここで酸当量とはその中に1当量のカルボキシル基を有するポリマーの重量を言う。なお、酸当量の測定は電位差滴定法により行われる。また分子量はゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により重量平均分子量(ポリスチレン換算)として求められる。また、線状共重合体中のカルボキシル基はDFRにアルカリ水溶液に対する現像性や剥離性を与えるために必要である。酸当量が100未満では、現像耐性が低下し解像性、密着性に悪影響を及ぼし、600を超えると現像性や剥離性が低下する。

【0015】線状共重合体Aは、下記の2種類の単量体の中より各々1種又はそれ以上の単量体を共重合させることにより得られる。第一の単量体は分子中に重合性不飽和基を1個有するカルボン酸または酸無水物である。例えば(メタ)アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸半エステル等である。第二の単量体は非酸性で、分子中に重合性不飽和基を1個有し、光重合性層の現像性、エッチング及びめっき工程での耐性、硬化膜の可とう性等の種々の特性を保持するように選ばれる。例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類がある。また、フェニル基を有するビニル化合物(例えばスチレン)も用いることができる。

【0016】線状共重合体Aは単独で用いても追従性、密着性は良好であるが、線状共重合体Bと併用することにより、より迅速な現像処理が可能となり剥離片形状もさらに細片となる。また、併用する場合のA/B(重量比)は90/10~10/90である。本発明に用いる線状共重合体Bに含まれるカルボキシル基の量は酸当量で100~600である必要があり、好ましくは300~400である。また、線状共重合体Bの分子量は3万~9万である必要がある。線状共重合体Bの分子量が9万を超えると現像性が低下し、3万未満ではテンティング膜強度、エッジファーブル性が悪化する。

【0017】ここで酸当量とはその中に1当量のカルボキシル基を有するポリマーの重量を言う。なお、酸当量の測定は電位差滴定法により行われる。また分子量はゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により重量平均分子量(ポリスチレン換算)として求められる。また、線状共重合体中のカルボキシル基はDFRにアルカリ水溶液に対する現像性や剥離性を与えるために必要である。酸当量が100未満では、現像耐性が低下し解像性、密着性に悪影響を及ぼし、600を超えると現像性や剥離性が低下する。

【0018】線状共重合体BはAと同様、上記単量体から選ばれた単量体を共重合することにより得られるが、フェニル基を有するビニル化合物を必須成分とする。このようなビニル化合物としてはスチレンが好ましい。

(4)
6

【0019】本発明の光重合性組成物に含有されるバインダー用樹脂(a)の量は20~90重量%の範囲であり、好ましくは30~70重量%である。バインダー用樹脂(a)の量が20重量%未満または90重量%を超えると、露光によって形成される硬化画像が十分にレジストとしての特性、例えばテンティング、エッチング、各種めっき工程において十分な耐性を有しない。

【0020】本発明の光重合性組成物を構成する光重合可能な不飽和化合物(b)としては、上記の一般式

10 (I)、(II)および(III)から選ばれる少なくとも1種以上が用いられ、一般式(I)の化合物においてXは剥離片形状の点から-C₂H₄-が好ましい。また、nが6を越えるとDFRとした場合、相対的に二重結合濃度が低くなるので充分な感度がでなくなる。また、Yが鎖状炭化水素の場合、炭素数が6を越えると同様に感度の点で充分でない。Yがシクロアルカンである場合はシクロヘキサン環が好ましい。一般式(II)の化合物においてmが5を越えると、感度が低く充分ではない。

20 【0021】光重合可能な不飽和化合物(b)としては、例えば一般式(I)の化合物として、2-ヒドロキシエチルアクリレートとヘキサヒドロフタル酸とのハーフエステル化合物、2-ヒドロキシエチルアクリレートにエチレンオキサイドを1モル付加した化合物とヘキサヒドロフタル酸とのハーフエステル化合物、2-ヒドロキシエチルメタクリレートにエチレンオキサイドを1モル付加した化合物とヘキサヒドロフタル酸とのハーフエステル化合物、

30 【0022】2-ヒドロキシエチルメタクリレートにエチレンオキサイドを3モル付加した化合物とヘキサヒドロフタル酸とのハーフエステル化合物、2-ヒドロキシエチルアクリレートとコハク酸とのハーフエステル化合物、2-ヒドロキシエチルアクリレートにエチレンオキサイドを3モル付加した化合物とコハク酸とのハーフエステル化合物、2-ヒドロキシエチルメタクリレートにエチレンオキサイドを3モル付加した化合物とコハク酸とのハーフエステル化合物、2-ヒドロキシエチルメタクリレートにエチレンオキサイドを3モル付加した化合物とコハク酸とのハーフエステル化合物、2-ヒドロキシエチルアクリレートとフタル酸とのハーフエステル化合物、

40 【0023】2-ヒドロキシプロピルアクリレートとフタル酸とのハーフエステル化合物、2-ヒドロキシエチルアクリレートにエチレンオキサイドを1モル付加した化合物とフタル酸とのハーフエステル化合物、2-ヒドロキシエチルメタクリレートにエチレンオキサイドを1モル付加した化合物とフタル酸とのハーフエステル化合物等が、一般式(II)の化合物としてω-カルボキシジカプロラクトンモノアクリレート等が、一般式(III)の化合物としてペンタエリスリトールトリアクリレートとコハク酸とのハーフエステル化合物等が挙げら

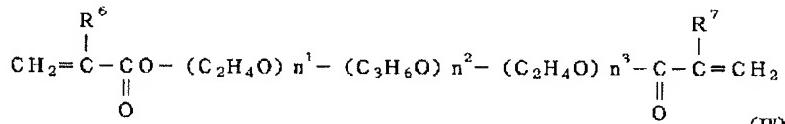
れる。

【0024】上記の一般式(I)、(II)及び(III)以外で示される光重合可能な不飽和化合物も1種類以上同時に使用しても良い。同時に用いられる一般式

(I)、(II)及び(III)以外の光重合可能な不飽和化合物としては2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、フェノキシポリエチレンギリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレンギリコールアクリレート等の単官能モノマーや、好ましくは、少なくとも二つの末端エチレン基を持つ光重合性モノマーが用いられる。

【0025】この例としては、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、またポリプロピレンギリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレンギリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンギリコールジ(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレンギリコールジ(メタ)アクリレート、2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、

*



(式中、 n^1 、 n^2 、 n^3 は3~20の整数、R⁶、R⁷は水素またはメチル基を表す)

【0029】一般式(IV)で表される化合物において、 n^1 、 n^2 、 n^3 が3よりも小さいと当該化合物の沸点が低下して、レジストの臭気が強くなり、使用が著しく困難になる。また、 n^1 、 n^2 、 n^3 が20を越えると単位重量あたりの光活性部位の濃度が低くなるため、実用的感度が得られない。一般式(IV)で表される化合物はプロピレンオキサイドとエチレンオキサイドを反応させ得られた生成物を適当な酸触媒の存在下でアクリル酸またはメタクリル酸によりエステル化する方法により合成することができる。

【0030】これらの不飽和化合物(b)の使用量は、3~60重量%の範囲から選ばれるが、この量が3重量%未満では、感度が低く充分ではなく、この量が60重量%を越えるとDFRに用いた場合に保存時の光重合性層のはみ出しが著しくなるため好ましくない。

【0031】本発明に用いられる光重合開始剤(c)としては、各種の活性光線、例えば紫外線などにより活性化され重合を開始する公知の開始剤が挙げられる。このような光重合開始剤としては例えば、2-エチルアントラキノン、オクタエチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2,3-ジフェニルアント

* 【0026】トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン、及びウレタン基を含有する多官能(メタ)アクリレート等がある。

【0027】好ましい例としては、剥離片形状を細片とするために下記一般式(IV)で表されるものが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、その他の多官能、または単官能モノマーと併用しても良い。また、エチレンギリコール鎖を有する化合物と下記一般式(IV)のモノマーを併用する系も望ましく、これらのモノマーを使用する事により、追従性が良好で剥離片形状がより細片となる。

【0028】

【化7】

ラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナントラキノン、2-メチル1-,4-ナフトキノン、2,3-ジメチルアントラキノン、3-クロロ-2-メチルアントラキノンなどのキノン類、

【0032】ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン[4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン]、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどの芳香族ケトン類、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾインなどのベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体等のビイミダゾール化合物、チオキサントン類とアルキルアミノ安息香酸の組み合わせ、

【0033】例えば、エチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチル、2-クロロチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチル、イソプロピルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチルとの組み合わせ、また、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体とミヒラーズケトンとの組み合わせ、9-フェニルアクリジン等のアクリジン類、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-o-ベンゾイル

オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム等のオキシムエステル類等がある。

【0034】これらの開始剤の好ましい例としては、ジエチルチオキサントン、クロルチオキサントン等のチオキサントン類、ジメチルアミノ安息香酸エチル等のジアルキルアミノ安息香酸エステル類、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、及びこれらの組み合わせを挙げることができる。

【0035】本発明の光重合性組成物に含有される光重合開始剤の量は、0.01重量～30重量%であり、好ましくは、0.05重量～1.0重量%である。光重合開始剤が30重量%を超えると光重合性組成物の活性吸収率が高くなり、光重合性樹脂積層体として用いた場合、光重合性層の底の部分の重合による硬化が不十分になる。また、光重合開始剤の量が0.01重量%未満では十分な感度がでなくなる。

【0036】更に、本発明の光重合性組成物の熱安定性、保存安定性を向上させるために、光重合性組成物にラジカル重合禁止剤を含有させることは好ましいことである。このようなラジカル重合禁止剤としては、例えば、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、塩化第一銅、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、ジフェニルニトロソアミン等が挙げられる。

【0037】本発明の光重合性組成物は、染料、顔料等の着色物質を含有させることもできる。このような着色物質としては、例えば、フクシン、フタロシアニングリーン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンS、パラマジエンタ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ビクトリアブルー、マラカイトグリーン、ベイシックブルー20、ダイヤモンドグリーン等が挙げられる。また光照射により発色する発色系染料を本発明の光重合性組成物に含有させることもできる。このような発色系染料としては、ロイコ染料またはフルオラン染料と、ハロゲン化合物の組み合わせがある。

【0038】ロイコ染料としては、例えは、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン【ロイコクリスタルバイオレット】、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン【ロイコマラカイトグリーン】等が挙げられる。一方、ハロゲン化合物としては臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、

臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリブロモメチルフェニルスルфон、4臭化炭素、トリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(p-クロロフェニル)エタン、ヘキサクロロエタン、トリアジン化合物等が挙げられる。

【0039】トリアジン化合物としては、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンが挙げられる。また、このような発色系染料の中でもトリブロモメチルフェニルスルфонとロイコ染料との組み合わせや、トリアジン化合物とロイコ染料との組み合わせが有用である。また本発明の光重合性組成物に必要に応じて可塑剤等の添加剤を含有させることもできる。そのような添加剤としては、例えば、ジエチルフタレート等のフタル酸エステル類が挙げられる。

【0040】DFR用の光重合性樹脂積層体とする場合には、上記光重合性樹脂組成物を支持体層上に塗工する。支持体層としては、活性光を透過する透明なものが望ましい。活性光を透過する支持体層としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合体フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルム等が挙げられる。

30 これらのフィルムは必要に応じ延伸されたものも使用可能である。厚みは薄い方が画像形成性、経済性の面で有利であるが、強度を維持する必要から10～30μmのものが一般的である。

【0041】支持体層と積層した光重合性層の反対側の表面に、必要に応じて保護層を積層する。支持体層よりも保護層の方が光重合性層との密着力が充分小さく容易に剥離できることがこの保護層としての重要な特性である。このような保護層としては、例えは、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等が挙げられる。光重合性層の厚みは用途において異なるが、印刷回路板作製用には5～100μm、好ましくは、5～90μmであり、光重合性層が薄いほど解像力は向上する。また、光重合性層が厚いほど膜強度が向上する。この光重合性樹脂積層体を用いた印刷回路板の作製工程は公知の技術により行われるが、以下に簡単に述べる。

【0042】保護層がある場合は、まず保護層を剥離した後、光重合性層を印刷回路板用基板の金属表面に加熱圧着し積層する。この時の加熱温度は一般的に40～160℃である。次いで必要ならば支持体層を剥離しマスクフィルムを通して活性光により画像露光する。次に光

重合性層上に支持フィルムがある場合には、必要に応じてこれを除き、続いてアルカリ水溶液を用いて光重合性層の未露光部を現像除去する。アルカリ水溶液としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の水溶液を用いる。これらのアルカリ水溶液は光重合性層の特性に合わせて選択されるが、一般的に0.5~3%の炭酸ナトリウム水溶液が用いられる。

【0043】次に現像により露出した金属面に既知のエッチング法、又はめっき法のいずれかの方法を行うことにより、金属の画像パターンを形成する。その後、一般的に現像で用いたアルカリ水溶液よりも更に強いアルカリ性の水溶液により硬化レジスト画像を剥離する。剥離用のアルカリ水溶液について特に制限はないが、1%~5%の水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの水溶液が一般的に用いられる。また、現像液や剥離液に少量の水溶性有機溶媒を加える事も可能である。

【0044】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施形態について、実施例に基づいて説明する。なお、本発明の光重合性組成物を用いた積層体について以下の評価を行った。

(1) エッジフューズ試験

23°C、50%でロール状で保管し、端面からの光重合層のしみ出し有無により以下のランク付けにより評価した。

○；3ヶ月以上端面からのしみ出し無しで保存可能。

△；1ヶ月以上3ヶ月未満端面からのしみ出し無しで保存可能。

×；1ヶ月未満端面からのしみ出し無しで保存可能。

【0045】(2) 剥離性試験

35μm圧延銅箔を積層した銅張り積層板にドライフィルムレジストのポリエチレンフィルムを剥がしながら光重合性層をホットロールラミネーターにより、105°Cでラミネートした。この積層体に超高压水銀ランプ（オーク製作所HMW-201KB）により50mJ/cm²で光重合性層を露光した。続いてポリエチレンテレフタレート支持フィルムを剥離した後、30°Cの1%炭酸ナトリウム水溶液を約60秒間スプレーした。得られた積層板を5cm角に裁断し、50°Cの3%苛性ソーダ水溶液に浸せきし、積層板から剥がれる硬化膜の形状（剥離片形状）を以下のようにランク付けした。

【0046】L L；硬化膜が積層板から剥がれる時、亀裂がなくシート状で剥離される。

L；硬化膜が積層板から剥がれる時、亀裂が生じて剥離された後、10mm~20mm角程度の形状となる。

M；硬化膜が積層板から剥がれる時、亀裂が生じて剥離された後、5mm~10mm角程度の細片となる。

S；硬化膜が積層板から剥がれる時、亀裂が多数生じて剥離された後、5mm角以下の微細片となる。

【0047】(3) 追從性評価試験

35μm圧延銅箔を積層した銅張り積層板に、あらかじめ市販のドライフィルムレジストを使って、ラミネート-露光-現像-エッチング-レジスト剥離を行い、ライン幅が100、110、120、130、140、150μmの線状の溝を作った。溝の深さは約10μmであった。こうして作製した溝付き基板を用い、上記と同様の方法で上記積層体をラミネートした。この積層体にマスクフィルムを通して、基板の溝に垂直になるようなラインパターン（ライン幅；125μm）を使用して、露光、現像により画像パターンを得た。さらに、50°Cの塩化第二銅溶液を70秒間スプレーし、レジストの無い部分の銅をエッチングした。最後に50°Cの3%水酸化ナトリウム水溶液を約80秒間スプレーして硬化レジストを剥離した。

【0048】こうして作られた銅ライン上で、あらかじめ溝のあった部分が断線していない箇所を数え、その数をxとした。反対にエッチングされて断線している箇所を数え、その数をyとし、次の計算式により断線率（%）を計算し、以下の方法によりランク付けした。

$$20 \text{ 断線率（%）} = 100y / (x + y)$$

○；断線率が30%未満

△；断線率が30%以上50%未満

×；断線率が50%以上

【0049】

【実施例】実施例1

メタクリル酸メチル70重量%、メタクリル酸23重量%、アクリル酸ブチル7重量%の三元共重合体のメチルエチルケトン溶液（固体分濃度24%、重量平均分子量20万）（P-2）210g、トリメチロールプロパントリアクリレート（M-1）15g、ナノプロピレングリコールジアクリレート（M-2）10g、ナノエチレングリコールジアクリレート（M-3）5g、2-ヒドロキシエチルアクリレートとヘキサヒドロフタル酸とのハーフエステル化合物（M-6）10g、ベンゾフェノン（A-1）6g、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン（A-2）0.2g、マラカイトグリーン（B-1）0.04g、ロイコクリスタルバイオレット（B-2）0.4g、トリブロモメチルフェニルスルфон（B-3）0.4g及びメチルエチルケトン（M-40）EK）10gを均一に溶解した。

【0050】次にこの混合溶液を厚さ20μmのポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターを用いて均一に塗布し、95°Cの乾燥機中で4分乾燥した。この時の光重合性層の厚さは40μmであった。光重合性層のポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない表面上に25μmのポリエチレンフィルムを張り合わせ積層フィルムを得た。一方、35μm圧延銅箔を積層した銅張積層板表面を湿式バフロー研磨（スリーエム社製、商品名スコッチブライト#600、2連）し、この積層フィルムのポリエチレンフィルムを剥しながら光

重合性層をホットロールラミネーターにより105°Cでラミネートした。この積層体にマスクフィルムを通して、超高圧水銀ランプ（オーク製作所HMW-201KB）により50mJ/cm²で光重合性層を露光した。続いてポリエチレンテレフタレート支持フィルムを剥離した後、30°Cの1%炭酸ナトリウム水溶液を約60秒間スプレーし、未露光部分を溶解除去したところ良好な硬化画像を得た。エッジフューズ試験、剥離性試験、追從性試験の結果を表1に示す。

【0051】実施例2～19、比較例1～4

実施例1と同様の方法により、表1及び表2記載の組成の光重合性樹脂積層体を得、エッジフューズ試験、剥離性試験、追從性試験を行った。結果を表1及び表2に示す。なお、表1及び表2における記号説明は以下の通りである。

【0052】P-1：メタクリル酸メチル70重量%、メタクリル酸23重量%、アクリル酸ブチル7重量%の三元共重合体のメチルエチルケトン溶液（固形分濃度30%、重量平均分子量12万）

P-2：メタクリル酸メチル70重量%、メタクリル酸23重量%、アクリル酸ブチル7重量%の三元共重合体のメチルエチルケトン溶液（固形分濃度24%、重量平均分子量20万）

P-3：メタクリル酸メチル47重量%、メタクリル酸23重量%、ステレン30重量%の三元共重合体のメチルチルケトン溶液（固形分濃度32%、重量平均分子量4.5万）

【0053】M-1：トリメチロールプロパントリアクリレート

M-2：ナノプロピレングリコールジアクリレート

M-3：ナノエチレングリコールジアクリレート

M-4：β-ヒドロキシプロピル-β'-(アクリロイルキシ)プロピルフタレート

M-5：平均8モルのプロピレンオキサイドを付加したポリプロピレングリコールにエチレンオキサイドをさらに両端にそれぞれ平均3モル付加したグリコールのジメタクリレート

M-6：2-ヒドロキシエチルアクリレートとヘキサヒドロフタル酸とのハーフエステル化合物

【0054】M-7：2-ヒドロキシエチルアクリレートにエチレンオキサイドを1モル付加した化合物とヘキサヒドロフタル酸とのハーフエステル化合物

M-8：2-ヒドロキシエチルメタクリレートにエチレンオキサイドを1モル付加した化合物とヘキサヒドロフタル酸とのハーフエステル化合物

M-9：2-ヒドロキシエチルアクリレートにエチレンオキサイドを3モル付加した化合物とヘキサヒドロフタル酸とのハーフエステル化合物

M-10：2-ヒドロキシエチルメタクリレートにエチレンオキサイドを3モル付加した化合物とヘキサヒドロフタル酸とのハーフエステル化合物

10 M-11：2-ヒドロキシエチルアクリレートとコハク酸とのハーフエステル化合物

M-12：2-ヒドロキシエチルアクリレートにエチレンオキサイドを3モル付加した化合物とコハク酸とのハーフエステル化合物

【0055】M-13：2-ヒドロキシエチルメタクリレートにエチレンオキサイドを3モル付加した化合物とコハク酸とのハーフエステル化合物

M-14：2-ヒドロキシエチルアクリレートとフタル酸とのハーフエステル化合物

20 M-15：2-ヒドロキシプロピルアクリレートとフタル酸とのハーフエステル化合物

M-16：2-ヒドロキシエチルアクリレートにエチレンオキサイドを1モル付加した化合物とフタル酸とのハーフエステル化合物

M-17：2-ヒドロキシエチルメタクリレートにエチレンオキサイドを1モル付加した化合物とフタル酸とのハーフエステル化合物

M-18：ω-カルボキシジカプロラクトンモノアクリレート

30 M-19：ペンタエリスリトールトリアクリレートとコハク酸とのハーフエステル化合物

【0056】A-1：ベンゾフェノン

A-2：4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン

A-3：2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体

B-1：マラカイトグリーン

B-2：ロイコクリスタルバイオレット

B-3：トリプロモメチルフェニルスルファン

40 MEK：メチルエチルケトン

【0057】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組 成 (g)	P-1							168		
	P-2	210	210	120	120	120	210	120	120	120
	P-3			80	80	80		80	80	80
	M-1	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	M-2	10		10		10	10	10	10	10
	M-3	5	5	5	5	5	5	5	5	5
成 形 (g)	M-4						10	10	10	10
	M-5		10		10		10			
	M-6	10	10	10	10	10				
	A-1	6	6	6	6		6	6	6	
	A-2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1
	A-3					2.5	2.5			2.5
成 形 (g)	B-1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	B-2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	B-3	0.4	0.4	0.4	0.4		0.4	0.4	0.4	0.4
	MEK	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	エッジフューズ試験	○	○	○	○	○	○	△	○	○
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	×	○	○
剥離片形状		M	M	S	S	S	LL	L	LL	LL

【0058】

* * 【表2】

表 2

	実施例												
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
組 成 (g)	P-2	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	P-3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	M-1	15	15	15	15	10	10	10	10	10	10	10	15
	M-3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	M-4					5	5	5	5	5	5	5	5
	M-5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
成 形 (g)	M-7	10											
	M-8		10										
	M-9												
	M-10												
	M-11												
	M-12												
成 形 (g)	M-13												
	M-14												
	M-15												
	M-16												
	M-17												
	M-18												
成 形 (g)	M-19												10
	A-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	A-3	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	B-1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	B-2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	MEK	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
エッジフューズ試験		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
追従性試験		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
剥離片形状		S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S

【0059】

【発明の効果】本発明の光重合性組成物を用いたDFRは、特に保存時のエッジフューズ性が小さく、基板へのラミネートにおける追従性が良好で、剥離片形状が細

片となり搬送ロールに絡み付くことなく良好な剥離性を有しておりアルカリ現像型回路板作製用DFRとして有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F	7/033	G 0 3 F
// C 0 8 L	33/00	C 0 8 L
C 0 9 D	4/02	C 0 9 D
H 0 5 K	3/06	H 0 5 K

H